

POLYOLEFIN/THERMOPLASTIC BLEND**Patent number:** JP5500980T**Publication date:** 1993-02-25**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- International: B29C45/00; C08L23/02; C08L23/26; C08L51/06;
C08L77/00; C08L101/00; B29C45/00; C08L23/00;
C08L51/00; C08L77/00; C08L101/00; (IPC1-7):
B29C45/00; C08L23/02; C08L23/26; C08L51/06;
C08L77/00

- european: C08L23/02; C08L101/00

Application number: JP19900514558 19901005**Priority number(s):** GB19890022557 19891006**Also published as:**

-  WO9105008 (A1)
-  EP0494971 (A1)
-  EP0494971 (A0)

Report a data error here

Abstract not available for JP5500980T

Abstract of correspondent: **WO9105008**

The mechanical properties, particularly the heat distortion temperature and impact resistance, of polymeric compositions for moulding are particularly good in compositions comprising a polyolefin, an engineering thermoplastic and a compatibiliser, which compositions are capable of being moulded to give a product in which at least one of the polyolefin and engineering thermoplastic is in the form of at least some non-spherical particles dispersed in the other of the polyolefin and engineering thermoplastic.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-500980

⑬ Int. Cl.⁵
 C 08 L 23/02
 B 29 C 45/00
 C 08 L 23/26

識別記号
 L B Z
 L D A

庁内整理番号
 7107-4 J
 7344-4 F
 7107-4 J *

⑭ 公表 平成5年(1993)2月25日
 審査請求 未請求
 予備審査請求 有 部門(区分) 3 (3)

(全 12 頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン/サーモプラスチック配合物

⑯ 特 願 平2-514558
 ⑰ 出 願 平2(1990)10月5日

⑮ 翻訳文提出日 平4(1992)4月3日

⑯ 国際出願 PCT/US90/05718

⑰ 国際公開番号 WO91/05008

⑯ 国際公開日 平3(1991)4月18日

優先権主張 ⑮ 1989年10月6日 ⑯ イギリス(GB) ⑰ 8922557.7

⑮ 発明者 ディコニック、ジョン・マルク

ベルギー国、5904 メラン、リュ・ドウ・サルト 17

⑮ 発明者 ユー、トマス・チエンーチ

アメリカ合衆国、07928-ニュー・ジャージー州チャサム、スーサン・ドライブ 54

⑮ 出願人 エクソン・ケミカル・バテン
ツ・インク

アメリカ合衆国、07036-0710-ニュー・ジャージー州 リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900

⑮ 代理人 弁理士 山崎 行造 外2名

⑮ 指定国 A T(広域特許), A U, B E(広域特許), C A, C H(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F R(広域特許), G B(広域特許), I T(広域特許), J P, K R, L U(広域特許), N L(広域特許), S E(広域特許), U S

最終頁に続く

請求の範囲

1. (i) ポリオレフィン;

(i) (i)と不相溶性のエンジニアリング・サーモプラスチック: 及び
 (i) (i)と(i)の間の表面張力を減少させ、そして
 (i)及び(i)の中の一方の成分と相溶性のある第一
 の部分及び(i)及び(i)の中の他方の成分と相溶性
 があるか、共有結合できる第二の部分を含み、第二
 の部分が第一の部分に共有結合している相溶化剤;
 からなる多相混合物を含み、射出成形により(i)及び
 (i)の中の少なくとも一方の成分が粒子の状態で(i)
 及び(i)の中の他方の成分中に分散しておりかつ、当
 該粒子の少なくとも一部が球形でない製品を生成する
 ことの可能な組成物。

2. (i)が非イオン性である、請求項第1項の組成物。

3. (i)及び(i)が一種以上の共通モノマーを含む、請
求項第1項乃至第2項のいづれか一項の組成物。4. (i)がポリオレフィンであり、(i)と相溶性がある
か(i)と反応する部分がそれに共有結合により結合し
ている、請求項第1項乃至第3項のいづれか一項の組
成物。5. (i)が、不飽和のカルボン酸及び/または無水カル
ボン酸でグラフトされたポリオレフィンである、請
求項第1項乃至第4項のいづれか一項の組成物。

6. (i)が無水マレイン酸でグラフトされたポリブロ

ビレンである、請求項第1項乃至第5項のいづれか一
項の組成物。

7. (i)がポリプロピレンであり、(i)がナイロン6で
あり、(i)が無水マレイン酸でグラフトされたポリブ
ロピレンである、請求項第1項乃至第6項のいづれか
一項の組成物。

8. (i)を、(i)+(i)+(i)に基づく重量で15乃至50
%含む、請求項第1項乃至第7項のいづれか一項の組
成物。

9. (i)を、(i)+(i)+(i)に基づく重量で10乃至15
%含む、請求項第1項乃至第8項のいづれか一項の組
成物。

10. (i)+(i)+(i)に基づく(i)の重量百分率が、
 (i):(i)の与えられた比に対する転相点における
 (i)の重量百分率の±5%以内である、請求項第1項
乃至第9項のいづれか一項の組成物。

11. (i)または(i)の重量で50%以上が薄板または細長
い粒子の形態である、請求項第1項乃至第10項のいづ
れか一項の組成物。

12. (i)が、プロピレン、エチレンまたは4-メチル-
ペント-1-エンのホモポリマーまたはコポリマーを
含む、請求項第1項乃至第11項のいづれか一項の組
成物。

13. (i)がポリプロピレンを含む、請求項第1項乃至第
12項のいづれか一項の組成物。

づれかの一項の方法により製造された成形製品。

14. (b)が、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリスチレン、ステレン系のコポリマーまたはビニルポリマーを含む、請求項第1項乃至第11項のいづれか一項の組成物。
15. (i)がポリアミドを含む、請求項第1項乃至第14項のいづれか一項の組成物。
16. (i)がナイロン6、ナイロン66またはポリメターキシレンアジパミド(MXD6)を含む、請求項第1項乃至第15項のいづれか一項の組成物。
17. (i)がナイロン6を含む、請求項第1項乃至第16項のいづれか一項の組成物。
18. ガラス繊維及び/またはタルク、またはゴムを含む、請求項第1項乃至第17項のいづれか一項の組成物。
19. 成分(i)、(b)及び(c)を混合することを含む請求項第1項の組成物の製造方法。
20. 少なくとも50秒⁻¹の剪断力のもとで、請求項第1項乃至第19項のいづれか一項の組成物を成形することを含む、成形製品の製造方法。
21. 当該組成物が少なくとも100秒⁻¹の剪断力のもとで成形される、請求項第20項の方法。
22. 請求項第1項乃至第18項のいづれか一項の組成物の成分に、ドライブレンドの形態で、射出成形を施すことを含む、成形製品の製造方法。
23. 請求項第1項乃至第18項のいづれか一項の組成物から成形されたか、又は、請求項第11項乃至第21項のい

明細書

ポリオレフィン/サーモプラスチック配合物

本発明はポリオレフィン/サーモプラスチック配合物に関する、特にポリオレフィン、ポリオレフィンに不相溶のエンジニアリング・サーモプラスチック及び相溶化剤を含む成形組成物に関する。

多種類のポリマーが、家庭用品、及び工業用部品並びに取付け部品などの各種の製品を製造するため例えば射出成形または吹込み成形により成形できる。例えば、ナイロン6のようなエンジニアリング・プラスチックが成形でき、その製品は良好な引張り強さを示すのが通常である。しかし、水はナイロンに吸収されるので製品の機械的性質は時間と共に劣化する。劣化は製品が水例えば湿り気のある大気中に曝された後直ぐに起こる。そのため、10時間というような短時間のうちに性質が利用価値の少ない数値に低下してしまう。さらに、エンジニアリング・サーモプラスチック、例えば、ナイロン6は現在のところ例えば殆どのポリオレフィンより製造コストが高い。

ポリオレフィンもまた製品に成形できる。その製品は、例えばナイロン6よりもはるかに水を吸収しないので、水の吸収による劣化をあまり起こさない。しかし、ポリオレフィン成形物の機械的性質はナイロンが水を吸収したときでもそのナイロンより劣る。

相溶化剤を加えないポリオレフィンとサーモプラス

チックの配合物の性質は、ポリオレフィン及びサーモプラスチック各々の性質より劣る場合がある。ポリオレフィンとサーモプラスチックを密着させるため、ポリオレフィンとサーモプラスチックとの間の表面強力を減少させる相溶化剤を加えることは公知である。これによって配合物の強さは、純粋なポリオレフィンの強さと純粋なサーモプラスチックの強さの間のある値に達する。このような配合物においては、配合物の機械的性質の最適化を行うとともに、エンジニアリング・サーモプラスチックの含有率を最小にすることが望ましい。そこで、例えば、ナイロンはポリオレフィンより相当高価であるから、ナイロン/ポリオレフィン配合物のナイロン含有率を減少させることは、その成形製品の物理的性質が、ナイロンのみからの、またはナイロン含有率の高いナイロン/ポリオレフィン配合物からの成形製品の機械的性質より条件に合わないほど悪化しないなら、コスト的に有利である。この経済的利点のほか、ナイロン/ポリオレフィン配合物中のナイロン含有率の減少により、配合物の水の吸収を減少させ、その結果配合物の水に対する敏感度を低くできることが確認されている。

業界において、ポリオレフィンと他のポリマーとの混合物を製造し、ポリオレフィンの性質より優れた性質を示す混合物を提供する試みが行われている。例えば、S.P.-A-2111号は相溶性のポリマーからなる配合物の形成を暗示している；しかし、殆どのエンジニアリ

特表平5-500980 (3)

ング・プラスチックはポリオレフィンと不相容であるからこの特許出願は、不相容のポリオレフィンとエンジニアリング・プラスチック成分からの配合物の製造に関する問題を考慮していない。

GB - A - 1516711号、GB - A - 1594542号及びUS - A - 4116111号は各々SBSポリマーのようなブロック・コポリマー型の相溶化剤の存在のもとで一般的にポリアミドとポリオレフィンからなる配合物を開示している。この配合物の構造は、ポリマーの形成する絡み合った網目構造であると述べられている。使用される相溶化剤は、別々のポリマー例えば、ポリアミド及びポリオレフィンの両方と相溶性のある成分を含まないポリマーであることは非常に明確である。

それ故、相溶化剤の一部は、例えばポリオレフィン成分と相溶性があるであろうが別の部分は他のポリマー例えば、ポリアミドと混合することなく単に付着するだけであろう。単純な射出成形により、非球形の分散相粒子を生成すると首肯することは記載されていない。

GB - A - 2118511号は例えば、アルキルカルボキシル-置換ポリオレフィンを含有する、ポリプロピレンとポリアミドの配合物を開示している。配合物から製造される押出し管において、ポリアミドは単に分散相として存在する。配向現象の少ない条件、例えば射出成形の場合、ポリアミドの粒子は球形になると首肯することは示されていない。相互連続構造 (co-continuous structure)

の存在しないことは明らかである。すなわち、組成物は単にポリプロピレン中のポリアミドの分散体にすぎない。一般的に、ポリアミドは低い濃度で存在し、ナイロンのポリオレフィンに対する好ましい比は約1:5である。

GB - A - 1081347はポリアミドのポリオレフィンに対する比が1:1より大きい、ポリオレフィンとポリアミドの配合物に関する。ポリオレフィンと相溶性のある分子とポリアミドの組み合せが分散 (相溶化) 剤として主張されている。これは、一方のポリマーの球形粒子が他のポリマー中に分散する結果をもたらす。同様に、GB - A - 1072135号は、カルボキシル基が金属イオンにより一部中和されているアルファ、ベータ-不飽和カルボン酸とアルファ-オレフィンとのコポリマーを含有する、ポリアミドとポリオレフィンの配合物を開示している。生成する製品内では、一つの成分の球形粒子が他の成分中に存在しており、相互連続構造は存在しないようである。

EP - A - 15555号は相溶化剤としてのアルキルカルボニル-置換ポリオレフィンを含有する、ポリオレフィンと別のポリマーの配合物を開示している。このような配合物ではポリオレフィン中に別のポリマーが分散している。非球形粒子が生成されたことを示していない。それ故相互連続構造は存在しない。同様に、WO88/011764号は相溶化剤のエチレン-ビニルアセテート・コポリマーの存在のもとでポリアミドとポリオレフィン

を含む配合物を開示している。このような配合物はポリオレフィン母材中にポリアミドの粒子が存在する構造を持つ。また、非球形の粒子またはポリオレフィンとポリアミド間の相互連続の関係の存在を示していない。

US - A - 1915463号はポリオレフィン、サーモプラスチックポリマー及びエチレン-ビニルアセテート・コポリマーの触化生成物を含む配合物を開示している。配合物の成形品は他の成分の中に一つの成分の非球形粒子を含むようには考えられない、また、相互連続構造は存在しない。

ポリオレフィン/エンジニアリング・サーモプラスチック配合物の重要な物理的性質に耐衝撃性 (またはノッチ付き衝撃強さ) 及び成形された組成物の高温における変形に対する抵抗性が含まれる。変形は組成物が特定の荷重の下でゆがむか変形する温度である熱変形温度 (HDT) として測定される。ポリオレフィン/エンジニアリング・サーモプラスチック配合物の物理的性質、特に耐衝撃性及びHDTを、在来技術において開示されている配合物より改善する必要がある。

出願人は、驚くほど良好な耐衝撃性及びHDTの特性をはじめ物理的性質の優れたポリオレフィン/エンジニアリング・サーモプラスチック配合物を確認した。

一般的に述べると、ポリオレフィンとサーモプラスチックのような二つの不相溶ポリマーの配合物は、他のポリマーの連続相の中に一つのポリマーの離散した球形

の粒子を形成する。このような配合物を成形したとき、得られる製品は同じ顕微鏡的形態、すなわち、一つのポリマーの他のポリマー中ににおける分散、を示す。しかし、出願人の発見によれば、成形したとき、ポリオレフィン及びサーモプラスチックの少なくとも一つが少なくとも一部において他の成分の中に非球形の粒子の状態で分散している生成物 (相が互いに相互連続の状態にあり、各相の粒子と呼ぶことのできる「階形小片」が引伸ばされ、絡み合った状態になっている構造を含む) を生成する配合物は、ポリアミドの含有率を増すことに頼らなくても非常に優れた物理的性質を備えた組成物をもたらす。

このことは、混合物の中の一つのポリマー成分と相溶性のある部分及び他の成分と相溶性があるか、または組み込まれる他の成分の連続を含めるためにそれと反応する、別の部分を含む相溶化剤の使用と一部関連があるようである。

そこで、本発明の一つの態様に基づき、

- (1) ポリオレフィン；
- (2) (1)と不相溶なエンジニアリング・サーモプラスチック；及び
- (3) (2)と(1)の間の表面強力を減少させ、そして、(2)及び(1)の中の一つの成分と相溶性のある第一の部分 (part) 及び(2)及び(1)の中の別の成分と相溶性があるか、または共有結合の可能な第二の部分を含み、第二の部分が第一の部分に共有結合している相

溶化剤：

からなる多相混合物を含み、射出成形により(+)及び(+)の中の少なくとも一つの成分が(+)及び(+)の中の別の成分の中に粒子の状態で分散しておりかつ、当該粒子の少なくとも一部が球形でない製品を生成することの可能な組成物を提供する。すでに示したとおり、本発明の配合物を成形すると、配合物は、ポリオレフィン及びサーモプラスチック相が互いに相互連続の状態にある組成物を生成する。これは、ポリオレフィンまたはサーモプラスチックは、いずれも支配的な相を形成せず、組成物はポリオレフィン中のサーモプラスチックの粒子及びサーモプラスチック中のポリオレフィンの粒子を含むことを意味する。別々のポリマー相の、絡み合った、引き伸ばされた部位は本発明の目的上、長くなつた、すなわち非球形の、粒子として考慮する。

特定のポリオレフィン、と特定のサーモプラスチックに対し「転相点」が存在し、その点においてはいずれのポリマーも他のポリマー中に分散しているとは考えられない。配合物は転相点またはその付近にあるときに、剪断力のものとに成形されるか、剪断力のものとに混合されると、前述の挙動を示し、ポリオレフィン及びサーモプラスチック相の一つまたは両方が配向され、そしてポリオレフィンまたはサーモプラスチックの粒子の少なくとも一部は非球形になる。

本発明に基づく組成物の粒子は、成形後最小直径が10

ミクロンより大きくなつたことが特に好ましい。このことは、絡み合った相互連続構造の、引き伸ばされた「指形小片」の場合も該当する。すなわち、指形小片は横断 (transverse) 方向において10ミクロンより大きくなつたのが好ましい。在来技術の組成物の多くは相当大きな粒子を生成しているので、本発明の組成物のような特性の驚異的な改良がみられないのが一般的である。

球形でないと実質的に考えられる粒子の少なくとも一つの方向におけるアスペクト比は1より大であり、好ましくは10より大であり、さらに好ましくは、20より大である。前述のとおり、このことは、相互連続混合物の引き伸ばされ、絡み合った部位にも該当する。

成形製品中のポリオレフィン及び/またはエンジニアリング・サーモプラスチックは配向された棒、長い粒子または薄板を形成する。長い粒子は一または二次元に延伸される。粒子が一次元のみにかなり延伸されるとき配向された棒を形成する。延伸が二次元にかなり起こるとき薄板または層が生成される。この配向はサンブルの全体にわたり一様に生じる必要はないが、少なくとも一つのポリマーの重量で50%、さらに好ましくは、重量で75%以上がこのような薄板、配向された棒または長い粒子の形状にあるのが好ましい。当該の一つのポリマーの残部は実質的に球形の粒子か少なくともアスペクト比が10よりかなり低い粒子の形状であるのが一般的である。成形製品中のこれらの非配向粒子の大部分は、採用した特

定の成形方法、例えば、射出成形が、流動するポリマー混合物に対し剪断表面を与えない部位において見られるであろう。

成形可能なポリオレフィンであればどのようなポリオレフィンでも使用できる。このようなポリオレフィンはそれ自身熱可塑性であるが、ポリマー配合技術の当業者は通常、本書で成分(+)と呼ぶ熱可塑性ポリオレフィン及び本書で成分(+)と呼ぶサーモプラスチック・エンジニアリング樹脂を、以後さらに詳細に説明すれば容易に区別できるであろう。適切なポリオレフィンはプロピレン、エチレン、及び4-メチル-ペント-1-エンのホモポリマー及びコポリマーを含む。ポリプロピレン、その中でも、溶融流量(MFR)が0.3乃至15のポリプロピレンが特に好ましい。MFRの低いポリプロピレンの方が少量のエンジニアリング・サーモプラスチックを用いて配合物の転相点に到達できる。本発明の配合物はできるだけ少量のエンジニアリング・サーモプラスチックしか含まないのが好ましい(コスト及び水吸収の点から)ので、0.3乃至8の低いMFRのポリプロピレンがよい。

本書で用いる「エンジニアリング・サーモプラスチック」という用語はポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエーテル【ポリフェニレンオキシド(PPO)またはポリアセタールのような】、ポリアミド、ポリスチレン、高耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ステレンアクリ

ロニトリル(SAN)、またはアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)のようなスチレン系コポリマー、及びポリ塩化ビニル(PVC)のようなその他のビニルポリマーを含む。

エンジニアリング・サーモプラスチックはポリアミドが好ましいが、特に、ポリオレフィンの温度範囲で処理できるポリアミドが好ましい。このようなポリアミドはナイロン6、ナイロン66、ポリメタ-キシレンアジパミド(MXD6)を含む。ポリオレフィンがポリプロピレンであり、エンジニアリング・サーモプラスチックがナイロン6である本発明の配合物が特に好ましい。

相溶化剤は、配合物の中に存在する二つの(またはそれより多くの)ポリマー間の表面強力を減少させる化合物であり、(+)及び(+)の中の一成分と相溶性のある第一の部分と、(+)及び(+)の中の別の成分と相溶性があるか、共有結合できる第二の部分を含む。相溶化剤が非イオン性であるのが好ましい。相溶化剤が、サーモプラスチックと相溶性のある成分に結合しているポリオレフィンであるのが好ましい。例えば、エンジニアリング・サーモプラスチックがポリアミドのとき、相溶化剤が不燃和のカルボン酸及び/または無水カルボン酸の基を含むポリオレフィンであるのがよい。これらの基は、オレフィンと適切な酸/無水物含有コモノマー、例えば無水マレイン酸、との共聚合の結果生成されてもよい。または、相溶化剤は、酸または無水物をポリオレフィンに

グラフトすることにより簡便に製造できる。

相溶化剤が成分(i)のポリオレフィンと共に一以上のモノマーを含むのが好ましい。例えば、もしもポリオレフィンがポリプロピレンであるなら、相溶化剤は酸/無水物でグラフトされたポリプロピレンであるのが好ましい。

相溶化剤として用いるのに適切なカルボン酸または無水カルボン酸の基は例えば、マレイン酸、イクコン酸、ヒミン酸 (maleic acid)、(5-ノルボルネン・エンドウ・2,3ジカルボン酸) 及びそれらの無水物、アクリルまたはメタクリル酸を含む。一般的には、反応性が強いという理由で遊離カルボン酸より無水物の方が好ましい。

相溶化剤は酸または無水物含有基を0.01乃至10重量%含有するのが好ましいが、0.1乃至5重量%、特に0.2乃至1.5重量%がより好ましい。

好ましい成分(i)のポリプロピレン及び好ましいエンジニアリング・サーモプラスチックのナイロン6に対し、特に良好に機能することが見出されている好ましい相溶化剤は無水マレイン酸がグラフトされたポリプロピレンである。ポリプロピレンにグラフトされる無水物の量は例えば重量で0.2乃至2重量%のような全く微量でよい。相溶化剤にグラフトされる無水物が少量であるほどポリオレフィンとエンジニアリング・サーモプラスチックを密着させるのに必要な相溶化剤の最少量は大きくなる。

い配合物を容易に製造できる。

ナイロン6/ポリプロピレン (PP) /無水マレイン酸グラフトポリプロピレン (M_a-PP) の好ましい配合物において、一般的な重量百分率はナイロンが重量で30乃至65%であるが、正確な量は特に使用成分の分子量/粘度によって異なる。

相溶化剤の濃度は、ある最低値以上でなければならぬ。この最低値以下では、ポリオレフィンとエンジニアリング・サーモプラスチックが互いに十分密着しないから殆どすべての機械的性質に大幅な低下が見られる。最低濃度を超えて相溶化剤の量を増しても機械的性質は僅かに良くなるのみである。

相溶化剤の最低濃度はその濃度が物理的性質、好ましくは引張り強さ、破断点伸び及び衝撃強さに与える影響を測定することにより決定できる。例えば、配合物はポリオレフィン、相溶化剤及び20重量%のエンジニアリング・サーモプラスチックから製造できる。これはおそらく配合物中に分散するエンジニアリング・サーモプラスチックの球を生成する。ポリオレフィンに対する相溶化剤の比率を増すが配合物中のエンジニアリング・サーモプラスチックの重量百分率を一定に保つことにより、配合物の機械的性質が改善される。例えば、引張り強さ、破断点伸び又は衝撃強さが増す。同時に、分散したエンジニアリング・サーモプラスチックの球の大きさは減少する。相溶化剤の濃度を変化させたときの引張り強さの

配合物の三種の必須成分の必要量は選定する特定のポリマーによって異なる。しかし、例えば射出成形などによる成形時、本発明に基づく製品をもたらす配合物を生成する量を決める手順は簡単である。

三成分を選定すると、エンジニアリング・サーモプラスチックの相溶化剤に対するあらゆる特定の比に対して、転相点は一つだけ存在する。それ故一度この比を選ぶと、エンジニアリング・サーモプラスチックと相溶化剤の混合物と一緒にされるポリオレフィンの百分率を、転相点に達するまで、または配合物から生成する成形製品が必要な配向を持つほど転相点に近づくまで変化させるのがよい。例えば、相溶化剤のエンジニアリング・サーモプラスチックに対する重量比を1:5に選ぶと、相溶化剤:サーモプラスチック:ポリオレフィンの重量比が例えば9:45:46の配合物が製造できる。もし、この配合物がエンジニアリング・サーモプラスチック中に分散するポリオレフィンの球形粒子をもたらすなら、相溶化剤のエンジニアリング・サーモプラスチックに対する同じ比を保ちながらポリオレフィンの量を増すべきである。例えば、7:35:58の比の配合物が製造できる。逆にもし、最初の配合物がポリオレフィン中に分散するエンジニアリング・サーモプラスチックの球形粒子をもたらすなら、例えば11:55:24の比を持つ配合物を試すことによりエンジニアリング・サーモプラスチック及び相溶化剤の量を増すべきである。この方法により、転相点に近

変化を第一図に概略示す。破断点伸び及び衝撃強さにおいても同様な傾向が見られる。

引張り強さ、破断点伸び及び衝撃強さは(異なる)最大値を過ぎると各々平らになる。引張り強さ、破断点伸び及び衝撃強さの三項目のすべてが最大値に到達している点において、配合物中に存在する相溶化剤の量が、配合物内の相間の最適な密着に必要な相溶化剤の最低濃度(エンジニアリング・サーモプラスチックに関する)である。

最適な密着に必要なこの最低濃度より多い相溶化剤の量を用いることは可能であるが、有利な効果を得るためにこの最低濃度を超える必要はない。

転相点決定の別の方法として、前述の手順に従いながらポリオレフィンの含有率を一定に保つ方法がある。

PP/ナイロン6/M_a-PPの好ましい配合物において、相溶化剤の最低量(三成分の合計に基づく重量パーセント)はN/10Mである(式中、Nはナイロン6の重量パーセントであり、Mはポリプロピレン相溶化剤にグラフトされた無水物の重量パーセントである)。この式によれば、成形時に必要な程度の配向を持つ配合物の組成を明らかにすることは比較的簡単である。配合物がエンジニアリング・サーモプラスチック、例えばナイロン6を(i)+(ii)+(iii)を基準にして35乃至55重量%含有するのが好ましいが、10乃至45重量%がさらに好ましい。ナイロンの比率が確定すると、M_a-PP中の与

えられたM_a含有率に対し、成形時に必要な配向を持つ配合物をもたらす、PP及びM_a・PPの百分率を容易に計算できる。そこで、このような配合物は比較的低濃度のエンジニアリング・サーモプラスチック、例えば、ナイロンを含むが、エンジニアリング・サーモプラスチックが配向されているので、配合物はサーモプラスチック、例えばナイロン、が通常相であるかのごとき挙動をする（例えば、HDT及び衝撃強さに聞し）。この配合物は、例えばナイロンまたは高ナイロン配合物の特性のような物理的性質を示すが、水吸収の問題は低ナイロン配合物の場合の程度にすぎない。さらに、ポリオレフィン、例えばPPの、エンジニアリング・サーモプラスチック、例えばナイロン、に対するコスト上の利点により、エンジニアリング・サーモプラスチック、例えばナイロン、そのものに類似する性能が、低いコストで達成できるという結果になる。

射出成形後、成形製品の表面に流れ模様が生じことがある。この問題は、少し高含有率のエンジニアリング・サーモプラスチック、例えばナイロン、の使用、または低い溶融流量のポリオレフィン、例えばポリプロピレン、の使用により解決できることが明らかにされている。

本発明の組成物は有利なことにはさらにタルク及び/またはガラス繊維のような充填剤を含有できる。このような充填剤の添加によりモジュラス、引張り強さ、成形収縮及び衝撃強さが驚くほど改善され、水の吸収が減少

するが、充填された配合物は充填されない配合物と同じ配向形態を保持する。

この組成物はさらに酸または無水物改質ゴムのようなゴムを含有できる。このような組成物は高い衝撃強さ、及び良好な引張り強さならびに曲げ弾性率を備えたアロイである。このようなアロイの衝撃強さがいわゆる「屈強弱ナイロン」に匹敵することは驚異的である。このような組成物は非ゴム充填配合物と同じ配向形態を示す。また、(i)は耐衝撃性コポリマーでもよい。

前述のとおり、特定のポリオレフィンの種類、特定の相溶化剤の種類、特定のサーモプラスチックの種類及び特定の相溶化剤/エンジニアリング・サーモプラスチック比の与えられた系において、配合物の転相点、すなわち転相点におけるエンジニアリング・サーモプラスチックの濃度、は比較的簡単な実験的手順で決められる。例えば(i)がPPであり、(i)がナイロン6であり、そして(i)がM_a・PPである本発明の配合物のエンジニアリング・サーモプラスチック、例えばナイロン6、の含有率は、転相点におけるエンジニアリング・サーモプラスチック、例えばナイロン、の百分率より僅かに10パーセント多いか少ないのが好ましい。例えば、もし、転相点におけるナイロンの含有率が45重量%であるなら、配合物のナイロン含有率は15乃至55重量%であるのが好ましい。さらに好ましくは、エンジニアリング・サーモプラスチック含有率の変動は、転相点におけるエンジニア

リング・サーモプラスチック含有率（重量%）の5パーセント上か下である。

本発明の別の態様に基づき、成分(i)、(i)及び(i)を混合することを含む、前述の組成物の製造方法を提供する。

本発明のまた別の態様に基づき、本発明の組成物を50秒⁻¹以上、軽くは100秒⁻¹以上の剪断力のもとで成形することを含む成形製品の製造方法を提供する。

本発明の配合物は業界において公知の方法により製造できる。例えば、ポリマーを共通の溶媒に溶解し、次に溶媒を除去する。別な方法では、ポリマーをパンパリー・ミキサーまたは押出し機または二本ロール混合機などのその他の混合機のような高剪断力混合機内で溶融混合する。本発明の配合物の特徴は、組成（成分の比率及び種類に聞し）の故に成形後、主な相の(i)及び(i)（配合物内で支配的な）の少なくとも一つが(i)及び(i)の他の相の中に粒子として分散し、粒子の少なくとも一部が非球形であることである。この形態を達成するためには配合物を成形工程中に剪断力に曝らす必要がある。それ故、選んだ成分に対する転相点からほんの僅かに異なる組成の配合物でも、剪断力を伴わずに成形、例えば圧縮成形するなら、必要な配向を示さない。必要な配向を生成するのに必要な剪断の量は組成がその転相点から外れる程度によって異なる。一般的に、成形時に必要な配向を生成するには50秒⁻¹以上、さらに好ましくは100

秒⁻¹以上の剪断力が必要である。

本発明の組成物はドライブレンドとして直接射出成形するのに特に適切である。そこで、本発明の別の態様に基づき、本発明の組成物をドライブレンドの状態で射出成形することを含む、成形製品の製造方法を提供する。

一般的に述べると、あまり激しくない条件（したがって最低のコストで）で配合された配合物の方が色及び機械的性質の点で優れていることを見出した。このことは、機械的性質が配合のエネルギーと共に良くなる大抵のポリマー配合物に見られる異常と非常に異なる。

本発明のまた別の態様に基づき、本発明による組成物から成形されるか、本発明による方法により製造される成形製品を提供する。

次の実施例により本発明を説明し、文字「C」で示す比較例に対する発明の利点を例証するがこれに限定しない。

実施例 1：配合物 1～22

成分及びそれらの比率の両方に聞し、サンプルの組成を表に示す。各サンプルにおいて、特定の成分を特定の比率で先ずドライブレンドし、次に混合物を、210 R.P.Mで運転され、バレル長さにわたり140°Cからの温度のウェルディング・エンジニアーズ（Welding Engineers）社製押出し機に導入した。これらの条件のもとで溶融混合物を形成させ、水中ペレタイザーに押出し、各サンプルのペレットを製造した。各組成物ごとにベ

レットを乾燥させ、次に260°C乃至260°Cの温度範囲で運転されるアンカーベルク (Ankerwerk) の射出成形機を用い、成形時に100秒⁻¹より大きい剪断力を与えてテストピースに成形した。この運転における型の温度は60°C乃至80°Cであった。

幾つかのサンプルには水に暴露させることにより腐敗し、幾つかのサンプルは乾燥させた。各サンプルに對し、次の標準テスト手順に基づき物理的性質を測定した：

引張り強さ： ASTM D 131

曲げ弾性率： ASTM D 190方法 I

アイソッド

ノッチ衝撃： ASTM D 156

熱変形

温度 (HDT) : ASTM D 648

水の吸収は、温度、時間及び湿度条件の定められた組合せについて単純重量利得方法 (simple weight gain method) により測定した。

測定を計画しなかったか、測定中の機械の故障のため前述の性質の一部を記載しないサンプルもある。

成 分	PP	PP	ナイロン 6	配合物 1	配合物 1	
					配合物 1	配合物 1
PP 12 (1)	100	0	0	46	39	15
PP 4 (2)	0	16	83	0	55	0
PP 0.8 (3)	45	0	0	0	20	20
Ma-PP (a)	9	9	0	9	—	—
Ma-PP (b)	0	0	2	0	—	—
Ma-PP (c)	0	0	0	0	—	—
ナイロン 6 (3)	45	45	45	45	—	—

(1) MFR=1.00 PP
 (2) MFR=4.0 PP
 (3) BASF AGにより供給されたMw=14 400のナイロン 6 [ウルトラミド (Ultramid) B3]
 (4) 1.4質量%の無水マレイン酸でグラフトされたMFR=1.0 PP
 (5) 12°C、100%相溶における10日後
 (6) 相溶性のナイロンとPPの相
 (7) 分離したナイロン 6の残
 (8) 標準の基準によりHDTは測定しなかった。

第1表の値は水に暴露された (11°C、50%の湿度に10日) サンプルのものである。本発明の配合物はナイロン 6より水の吸収が少ないが、HDT (測定値は匹敵する) 及び衝撃強さ (配合物 1 では優る) を含む機械的性質において優っていなくても匹敵する。配合物 1 及び 2 のナイロン 6 の含有率は非常に類似しているが、配向された形態を含む配合物 1 の方が配合物 2 より性質が優れている。

第2表の値は乾燥サンプルのものである。サンプルはすべて同じナイロン 6 の濃度であるがMFRまたはPP 及びMa-PP の種類が異なる。本発明の成形テストピースの強さは、測定が可能であった比較サンプル (配合物 7) の強さより明らかに大である。

第2表

配合物 4	配合物 5	配合物 6	配合物 7	配合物 8
C				
成 分				
PP 12 (1)	0	0	0	46
PP 4 (2)	0	16	83	0
PP 0.8 (3)	45	0	0	0
Ma-PP (a)	9	9	0	9
Ma-PP (b)	0	0	2	0
Ma-PP (c)	0	0	0	0
ナイロン 6 (3)	45	45	45	45

特性

HDT	121	121	123	111	111
形態 (4)	ナイロン 連続 PP相	COCO (5) 連続 PP相	PP連続 ナイロ ン相	PP連続 E-球 (6)	PP連続 E-球 (7)
ノッチ衝撃 強さ、10°C (1/J)	41	45	40	24	—
ノッチ衝撃 強さ、-20°C (1/J)	36	35	29	17	—

(9) MFR=0.8 の PP
 (10) MFR が 5.8 であり、グラフトされた無水マレイン酸が 0.48 重量 %
 (11) MFR が > 1000 であり、グラフトされた無水マレイン酸が 5 重量 %
 (12) MFR が 19 であり、グラフトされた無水マレイン酸が 0.81 重量 %
 (13) 連続 = 連続相であることを示す

比較のため注記すると PP の HDT (MFR は 12 または 4 または 0.8) は 75 であり、ナイロン 6 の HDT は 158 である。

特表平5-500980 (B)

配合物4乃至13において、ASTM規格でないサンプルを用いてテストを行ったので、1d+20及び曲げ弾性率に關し、ASTM規格条件のもとで他の配合物に対し行った測定値と比較できない。配合物4乃至13におけるテストサンプルの大きさは次ぎのとおりであった(mm 単位) :

引張りサンプル: 64×1.3×2;

衝撃サンプル: 64×11×4;

曲げサンプル: 120×13×4;

HDTサンプル: 120×11×4。

表から明らかなとおり、本発明に基づく配合物のHDTは、エンジニアリング・サーモプラスチックは同じ含有率であるが配向された形態を持たない配合物より高い。さらに、本発明の配合物は、水に暴露時、ポリオレフィンまたはエンジニアリング・サーモプラスチックが球形粒子の状態にある配合物ほどにHDTが大きく減少しない。また、明らかなとおり(配合物14、11C、20C)、極めて高いナイロン濃度(85%)の場合でも、配合物が球形のポリオレフィン粒子を含むときより、非球形のポリオレフィン粒子を含むときのほうが有利である(例えば、曲げ弾性率の値を参照されたい)。

第2図は射出成形後のポリマー配合物の形態を示す。配合物7の比較配合物において、ナイロンは球形の粒子となってポリプロピレン中に分散している。配合物4及び10は、ナイロンに囲まれたポリプロピレンの團を

表1 A 級

配合物Xポリマー	ナイロン (c/w)	W1 (I)	グラフト率(%)	W1-P (I)	W1-P (II)	W1 (I)	W1 (II)	W1 (I)	W1 (II)
								W1 (I)	W1 (II)
9	10 C + PP4 (II)	100	1.4	65	120	111	136	126	124
10	11 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
11	12 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
12	13 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
13	14 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
14	15 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
15	16 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
16	17 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
17	18 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
18	19 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
19	20 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
20	21 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
21	22 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
22	23 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
23	24 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
24	25 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
25	26 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
26	27 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
27	28 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
28	29 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
29	30 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
30	31 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
31	32 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
32	33 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
33	34 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
34	35 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
35	36 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
36	37 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
37	38 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
38	39 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
39	40 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
40	41 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
41	42 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
42	43 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
43	44 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
44	45 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
45	46 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
46	47 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
47	48 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
48	49 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
49	50 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
50	51 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
51	52 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
52	53 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
53	54 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
54	55 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
55	56 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
56	57 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
57	58 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
58	59 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
59	60 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
60	61 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
61	62 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
62	63 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
63	64 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
64	65 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
65	66 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
66	67 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
67	68 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
68	69 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
69	70 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
70	71 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
71	72 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
72	73 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
73	74 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
74	75 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
75	76 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
76	77 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
77	78 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
78	79 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
79	80 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
80	81 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
81	82 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
82	83 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
83	84 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
84	85 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
85	86 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
86	87 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
87	88 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
88	89 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
89	90 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
90	91 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
91	92 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
92	93 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
93	94 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
94	95 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
95	96 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
96	97 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
97	98 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
98	99 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
99	100 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
100	101 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
101	102 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
102	103 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
103	104 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
104	105 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
105	106 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
106	107 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
107	108 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
108	109 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
109	110 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
110	111 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
111	112 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
112	113 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
113	114 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
114	115 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
115	116 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
116	117 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
117	118 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
118	119 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
119	120 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	111	136	126	124
120	121 C + PP4 (II)	100	1.5	65	120	1			

特表平5-500980 (9)

実施例 2

次の組成によりそして次の条件により配合物Aを調製した：

配合物A		
<u>配合組成</u>		
キステ (Kelite) TB 4006C	52.00	
MXD6 (芳香族 PA)	40.00	
レクスト (Rexel) 146 (M-PP)	8.00	
イルガノックス (Irganox) 0815	0.15	
<u>染料</u>		
<u>配合条件：</u>		
供給速度、kg/h	10.00	
スクリュー速度、rpm	150	
温度	260	

PP/MXD6/MAPP配合物をライストリッツ (Leistritz) 押出し機で押出した。

後方散乱方式による走査電子顕微鏡 (SEM) により形態を観察した。押出しベレットから機械方向に対し直角に薄片を採取し、PPとMXD6間の相のコントラストを増すためRu-染色を行った。第4図はSEM顕微鏡写真を示す。形態は、粒子大きさ11×21ミクロンの

射出成形以前 の混合	色	引張り強さ (MPa)	ノッチ付き 衝撃強さ (J/g)
ドライブレンド	白色	55	52
単軸スクリュー 押出し	淡黄色	51	50
二軸スクリュー 押出し	暗黄色	51	47

実施例 5：ゴムの添加

次の表は、ゴムの添加またはポリオレフィンとして耐衝撃性コポリマーを使用することにより、15:10のナイロン6:MAPP組成物の衝撃強さが増加することを示す：

分散し、配向されたMXD6を含んでいた。

実施例 3：流れ模様の消失

配合物5は特に有利であるが、それから射出成形した部品の表面に深い流れ模様を示す。ネストPPV8 (ポリプロピレンの代わりに (より低いMFRの) ネストPPVA) ポリプロピレンを使用するか、ポリアミド含有率を増すことにより流れ模様を消すことができた：

組成					流れ模様
PP路柄	PP重量 %	ナイロン6 路柄	ナイロン6 重量 %	M-PP 重量 %	
ネステ PPV8 (1)	46	ウルトラミド B 3	45	1	あり (= 配合物5)
ネステ PPV8 (2)	46	ウルトラミド B 3	45	1	なし
エクソン PP1012	42	ウルトラミド B 3	50	1	なし

実施例 4：混合条件

実施例2において例証した、ネストPPVAとポリプロピレンを含有する配合物を射出成形の前に各種の混合条件のもとに処理し、次の結果を得た：

ナイロン6 (ウルトラミドB 3)			
	(重量%)	15	45
PP (P 1012)	(重量%)	45	38
PP (P 0 804) *	(重量%)	0	8
MAPP (レクスト 112)	(重量%)	10	10
ゴム [エクセラー (Exxelor)]			
YL 1801]	(重量%)	0	9
イルガノックスB 215	(重量%)	0.15	0.15
降伏強さ (MPa)	46	32	25
曲げ弾性率 (GPa)	1.9	1.1	0.8
ノッチ付きアイソッド (J/g)	52	600	552
衝撃強さ、10°C			

* P 0 804は耐衝撃性コポリマーである。

実施例 6：充填剤

ガラス繊維及び/またはタルクの各種の量を含む各種のPP/PA/MAPPを調製し、それらからの成形物の各種の物理的性質を測定した。



FIG. 2C



FIG. 2A



FIG. 2B

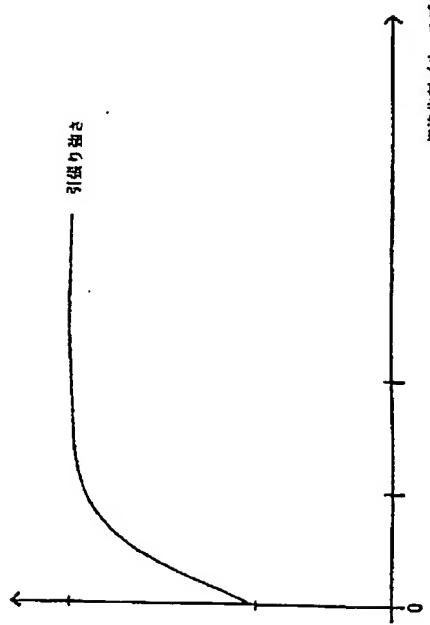


FIG. 38

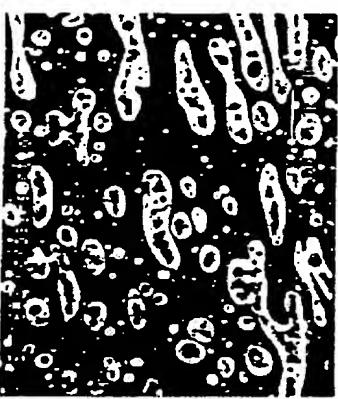


FIG. 3A



相溶化剤／サーモプラスチック、ただし配合物内のサーモプラスチックの濃度一定

第1頁の続き

⑥Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
C 08 L 51/06 L L E 7142-4 J
77/00 L Q S 9286-4 J

⑦発明者 カフマン、ローレンス・ジョージ アメリカ合衆国、08876ニュー・ジャージー州ソマービル、オーテン・ロード 498、3 デイー
⑦発明者 ランダール、ジェームス・カールトン アメリカ合衆国、18042ペンシルベニア州イーストン、シュラーレーン 30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.